

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-176332

(43)Date of publication of application : 08.07.1997

(51)Int.Cl.

C08J 5/06

B29D 30/40

C08J 7/00

C08J 7/00

(21)Application number : 07-333746

(71)Applicant : YOKOHAMA RUBBER CO LTD:THE

(22)Date of filing : 21.12.1995

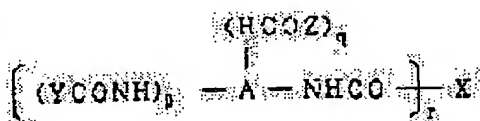
(72)Inventor : YAMAMOTO YOSHIYUKI

(54) ADHESION OF POLY-PARAPHENYLENE BENZOBISOXAZOLE FIBER WITH RUBBER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance the adhesion of rubber with a cord of fibers and exceedingly increase durability of a rubber product by treating fibers with specific plural treating solutions and curing with uncured rubber in one body.

SOLUTION: (A) Poly-p-phenylene benzobisoxazole fibers are treated with (B) first treating solution composed of (i) an epoxy compound, (ii) rubber latex and (iii) a thermoreactive-type water-soluble urethane resin and treated with (C) second treating solution composed of (iv) resorcinol, (v) formalin and the component (ii), preferably further the component (iii), then cured with (D) uncured rubber in one body. Preferably, the surface of the component A is subjected to a plasma discharging treatment and e.g. a compound having more than three pieces of blocked isocyanate group in a molecule as expressed by the formula is used as the component (iii).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

31.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-176332

(43) 公開日 平成9年(1997)7月8日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/06	C E Q		C 0 8 J 5/06	C E Q
B 2 9 D 30/40		8109-4F	B 2 9 D 30/40	
C 0 8 J 7/00	C E Q		C 0 8 J 7/00	C E Q A
	3 0 6			3 0 6

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-333746

(22) 出願日 平成7年(1995)12月21日

(71) 出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72) 発明者 山本 義之

神奈川県平塚市迫分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

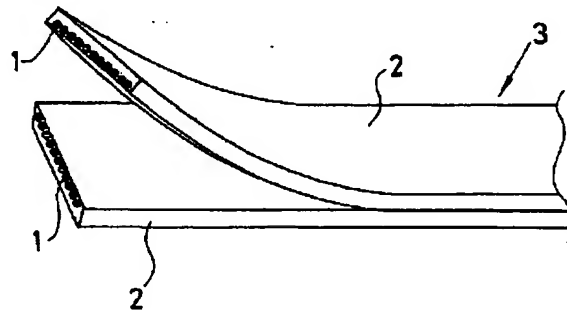
(74) 代理人 弁理士 小川 信一 (外2名)

(54) 【発明の名称】 ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール繊維とゴムとの接着方法

(57) 【要約】

【課題】 接着性を向上させたPBO繊維とゴムとの接着方法の提供。

【解決手段】 この接着方法は、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール繊維コードをエポキシ化合物、ゴムラテックス、および熱反応型水溶性ウレタン樹脂からなる第1処理液で処理し、次にレゾルシン、ホルマリン、およびゴムラテックスからなる第2処理液で処理した後、未加硫ゴムと一体化加硫することからなる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール繊維を、エポキシ化合物、ゴムラテックス、および熱反応型水溶性ウレタン樹脂からなる第1処理液で処理し、次にレゾルシン、ホルマリン、およびゴムラテックスからなる第2処理液で処理した後、未加硫ゴムと一体化加硫することからなるポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール繊維とゴムとの接着方法。

【請求項2】 前記第2処理液がレゾルシン、ホルマリン、およびゴムラテックスと熱反応型水溶性ウレタン樹脂とからなる請求項1記載のポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール繊維コードとゴムとの接着方法。

【請求項3】 前記ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール繊維の表面に予めプラズマ放電処理を施す請求項1もしくは2に記載のポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール繊維コードとゴムとの接着方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、空気入りタイヤのベルト層やカーカス層として、又はコンベヤベルト、ホースなどに好適な軽量の繊維強化複合材料（ゴム／コード複合体）を得るのに有利なポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール繊維（PBO繊維）とゴムとの接着方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ヘテロ環含有芳香族ポリマーからなる繊維の中で、PBO繊維は、アラミド繊維（芳香族ポリアミド繊維）の約2倍の強度と引張り弾性を有する。このためPBO繊維をタイヤ、コンベヤベルトなどのゴム製品の補強材として使用することができれば、アラミド繊維の場合に比してその繊維の使用量を低減しながらさらに高い補強効果が与えられ、コード／ゴム複合体の軽量化の達成が期待できる。しかしながら、PBO繊維はその分子骨格上、ほとんど官能基を有していないため、ゴムと接着させることが困難であった。

【0003】このような問題に対し、PBO繊維とゴムとの接着性を高める方法がいくつか開示されている。例えば、特開平7-026029、7-102473、6-344708、6-344466、6-280169、6-280167、6-287866号公報にPBO繊維とゴムとの接着方法が開示されているが、タイヤやコンベヤベルト等の耐久性を要求される部材において、これらの方法では接着性は不十分であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、前述の従来技術におけるゴムとPBO繊維の接着性

の問題を解決して、PBO繊維と未加硫ゴムと一体化加硫して、PBO繊維の数々の特長を保持した上で、ゴムとの接着性を改良したゴム／コード複合体を製造するための繊維接着方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明に従えば、PBO繊維をエポキシ化合物、ゴムラテックス及び熱反応型水溶性ウレタン樹脂からなる第一処理液で処理し、次にレゾルシン、ホルマリン及びゴムラテックス、より好ましくはレゾルシン、ホルマリン、ゴムラテックスおよび熱反応型水溶性ウレタン樹脂からなる第二処理液で処理した後、未加硫ゴムと一体化加硫することを特徴とするPBO繊維とゴムとの接着方法が提供される。

【0006】また、予め既知の方法で繊維表面をプラズマ放電処理したPBO繊維を上記処理方法で未加硫ゴムと一体化加硫することを特徴とするPBO繊維とゴムとの接着方法が提供される。

【0007】

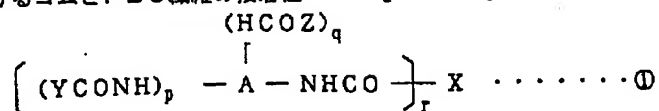
【発明の実施の形態】本発明で用いるPBO繊維は、ジアミノレゾルシンとテレフタル酸クロリドをポリリン酸中で溶液重合して得られるポリマーを湿式紡糸して製造することができる。このPBO繊維コードとしては、 $K = T \sqrt{D}$ （但し、Tはコード10cm当たりの撚り数、Dは総デニール数）で表される撚り係数Kが0～2500の範囲となるように撚りを加えてコードとしたものを適用できる。

【0008】本発明において用いる第1処理液は、エポキシ化合物（E）／ゴムラテックス（L）／熱反応型水溶性ウレタン樹脂（U）からなる。ここで用いるエポキシ化合物は、例えばグリシジル基を分子中に1個又は2個以上有する公知のエポキシ化合物、好ましくはグリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテルなどのポリオール系エポキシ化合物である。

【0009】また、ゴムラテックスは、公知のものをを用いることができる。例えば、天然ゴムラテックス、スチレン・ブタジエン共重合体ゴムラテックス、ビニルピリジン・スチレン・ブタジエン共重合体ゴムラテックス、NBRラテックス、クロロプレンゴムラテックス等のゴムの水分散液であるが、ビニルピリジン・スチレン・ブタジエン共重合体ゴムラテックスがより好ましい。

【0010】熱反応型水溶性ウレタン樹脂としては、例えば、下記一般式①に示されるように、ブロックされたイソシアネート基を一分子中に3個以上有するものを用いる。

【0011】



【0012】（ここで式中、Aは官能価3～5の有機ポリイソシアネート残基を示し、Yは加熱によりイソシアネート基を遊離するブロック剤の残基を示し、Zは分子中に少なくとも1個の活性水素原子及び少なくとも一個のアニオン形成性残基を有する化合物の残基を示し、Xは2～4個の活性水素原子を有し、平均分子量が500以下の、水酸基を有する化合物（例えば多価アルコール、多価アミン、アミノアルコール、ポリエステルポリオールなど）の残基を示し、 $p+q$ は2～4の整数（但し $q \geq 0.25$ ）で、 r は2～4の整数である。）このような熱反応型水溶性ウレタン樹脂の製造方法は、特公昭58-63716号公報に開示されている。

【0013】本発明の第1処理液中のエポキシ化合物（E）とゴムラテックス（L）および熱反応型水溶性ウレタン樹脂（U）の固形分重量比E/（L+U）が100/100～100/500、ウレタン樹脂（U）とラテックス（L）の固形分重量比が40/100～140/100であるのが効果的な接着を得るためにも好ましい。本発明の第1処理液中に配合される熱反応型水溶性ウレタン樹脂の配合量が少なすぎると接着の低下を引き起こし、また逆に多過ぎるとコードが硬くなり、耐久疲労性低下を引き起こす可能性がある。

【0014】本発明に係わる第1処理液は、前記各成分を一般的な方法で混合して調製することができ、必要に応じて分散性を良くするための界面活性剤などを配合することができる。第1処理液によるPBO繊維の処理方法は一般的な繊維の処理方法と同じく、液中への浸漬、ロール塗布、スプレー噴霧などによることができる。PBO繊維の第1処理液の付着量は、好ましく3～8重量%である。処理されたPBO繊維コードは、例えば、100～150℃の温度で乾燥させた後、更に例えば160～270℃の温度で、好ましくは240～260℃の湿度で熱処理する。

【0015】このように第1処理液で処理されたPBO繊維は、次に従来脂肪族ポリアミド繊維とゴムとの接着剤として汎用されているRFLからなる第2処理液で処理される。ここで用いるRFLとしては、従来汎用されているものとして、典型的にはレゾルシン・ホルマリン初期縮合物/ゴムラテックス（例えば、ステレンブタジエンラテックス、ビニルピリジン・ステレン・ブタジエンターポリマーラテックスなどの30～60%エマルジョンを固形分比で1/2～1/20（重量比）で混合したもの）である。

【0016】ここで上記RFLに前記一般式①で示した熱反応型水溶性ウレタン樹脂を混合してなる第2処理液で処理することで、接着性がさらに向上する効果がある。つまり上記RFL成分に加えて、熱反応型水溶性ウレタン樹脂をRFL/熱反応型水溶性ウレタン樹脂=100/10～100/50（重量比）の割合で添加することがより好ましい。熱反応型水溶性ウレタン樹脂の配

合量が少なすぎると接着性の低下を引き起こし、また逆に多すぎるとコードが硬くなり、耐疲労性の低下を引き起こす可能性がある。

【0017】本発明に従った第2処理液の処理方法は第1処理液と同じ方法とすることができる。PBO繊維への第2処理液付着量は、好ましくは2～6重量%である。処理されたPBO繊維は乾燥（例えば、温度100～150℃）し、さらに例えば160～270℃の温度、好ましくは240～270℃で熱処理する。本発明に従って第1処理液及び第2処理液で処理されたPBO繊維は、加硫可能な未加硫ゴムに埋設して一体化して加硫することによりゴム/コード複合体とすることができる。

【0018】また、予め既知の方法で繊維表面をプラズマ放電処理したPBO繊維を本発明に従って、上記処理方法で処理し、未加硫ゴムと一体化加硫することで、よりいっそう接着性の向上の効果を得ることができる。プラズマ放電処理には、グロー放電などの低温プラズマ、コロナ放電等がある。このうち、コロナ放電処理は、大気圧中での処理が可能であり、経済的にも有利である。コロナ放電処理したPBO繊維を本発明に従って処理することで、従来処理法に比べ接着性が大きく向上する。なお、PBO繊維のフィラメント表面をコロナ放電処理する方法は、例えば、特開平7-26415号公報、特開平7-102473号公報などに記載されている。

【0019】本発明に従えば、PBO繊維は、特定のエポキシ化合物、ゴムラテックス及び熱反応型水溶性ウレタン樹脂からなる第1処理液で先ず処理され、次いでRFL、より好ましくはRFLと熱反応型水溶性ウレタン樹脂からなる第2処理液で処理されるので、未加硫ゴムとの一体化加硫により、ゴムとPBO繊維のコードとの接着性に優れ、PBO繊維配合ゴム製品の耐久性が高められる。また、既知の方法により、予めプラズマ放電により表面処理したPBO繊維を本発明に従って処理することにより、接着性はさらに向上し、配合ゴム製品の耐久性が著しく高められる。

【0020】

【実施例】下記の配合内容（重量部）の未加硫ゴム配合物およびPBO繊維コード（東洋紡績（株）製、1000デニール/2）を用いた。

成分	重量部
天然ゴム	100
亜鉛華	5
ステアリン酸	2
カーボンブラック	50
老化防止剤	1
アロマチック油	7
硫黄	2.25
加硫促進剤	1

【0021】先ず、PBO繊維コードを表1および表2

に示す配合組成（固形分重量比）の第1処理液に浸漬し、100℃で1分乾燥後、240℃で1分熱処理を施した。さらに表1および表2に示す配合組成の第2処理液に該コードを浸漬し、100℃で1分乾燥後、240℃で1分熱処理を施し処理コードを得た。図1に示すように、処理したコード1は、25mm幅で30本を1組として引き揃え、上記の未加硫ゴム配合物のシート2に埋設し、これを2プライ密着し、150℃で20分間加硫して、ゴム/コード複合体3を得た。

【0022】次に、剥離試験機で速度50mm/minで、図1に示すようにプライ間剥離を実施し、剥離後の剥離界面のゴム付着率を目視で測定した。完全にゴムの凝集破壊が生じた場合、ゴム付着率は100%で接着は最もよい。一方、コード表面が完全に露出した場合ゴム付着率は0%で接着は最も悪い。結果を表1および表2に示す。

【0023】

【表1】

表 1

	従来例1	比較例1	比較例2	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
エポキシ化合物 (E)	EX313	EX313	EX313	EX313	EX313	EX313	EX313	EX313	EX313
ゴムラテックス (L)	—	VP	—	VP	VP	VP	VP	VP	VP
熱反応型水溶性ウレタン樹脂 (U)	—	—	BN-04	BN-04	BN-04	BN-04	BN-04	BN-04	BN-04
配合比 (固形分比)									
1st E/L+U	100/0	100/300	100/300	100/300	100/50	100/150	100/400	100/550	100/300
U/L	0/0	0/100	100/0	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	20/100
2nd RFL/U	100/0	100/0	100/0	100/0	100/0	100/0	100/0	100/0	100/0
ゴム付着率 (%)	40	45	40	75	55	70	65	65	60

【0024】

【表2】

表 2

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
エポキシ化合物 (E)	EX313	EX313	EX313	EX313	EX313	EX313	EX313	EX313
ゴムラテックス (L)	VP	VP	VP	VP	VP	VP	VP	VP
熱反応型水溶性ウレタン樹脂 (U)	BN-04	BN-04	BN-04	BN-04	BN-04	BN-04	BN-04	BN-04
配合比 (固形分比)								
1st E/L+U	100/300	100/300	100/300	100/300	100/300	100/300	100/300	100/300
U/L	50/100	130/100	160/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
2nd RFL/U	100/0	100/0	100/0	100/5	100/15	100/40	100/50	100/15 (コロナ放電処理)
ゴム付着率 (%)	65	70	65	80	85	85	80	100

【0025】ここで実施例1から9は、第1処理液の配合比を変えたもの、一方、実施例10から13は第2処理液の配合比を変えたものである。なお、ここで用いたエポキシ化合物 (E) はグリセロールジグリシジルエーテル (ナガセ化成製デナコール EX313) であり、ラテックス (L) はVPラテックス (日本ゼオン製ニポール 2518FS) であり、熱反応型水溶性ウレタン樹脂 (U) は熱反応型水溶性ウレタン樹脂 (第一工業製薬 (株) 製エラストロン BN-04) である。実施例14は、予めコード表面をコロナ放電処理したコードを実施例11と同様な方法で処理したものである。

【0026】また、従来例として、第1処理液をエポキシ化合物のみとしたもの、比較例として実施例1の第1

処理液から、熱反応型水溶性ウレタン樹脂を除いたもの (比較例1)、ゴムラテックスを除いたもの (比較例2) を用いて処理し、第2処理液としてRFLで処理したものの結果と併せて表1および表2に示した。なお、ここでRFLは公知であって、RF/Lが1/5 (固形分重量比) である。

【0027】表1および表2から明らかなように、本発明に従ってPBO繊維もしくは予め表面をコロナ放電処理したPBO繊維を、特定の第1処理液及び第2処理液で処理することによって、従来に比して優れた接着力を有するゴム/コード複合体を得ることができ、これによりPBO繊維使用製品の耐久性を向上させることができる。

【0028】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、PBO繊維コードあるいは予め表面をプラズマ放電処理したPBO繊維コードを第1処理液で処理し、次いで第2処理液で処理した後、未加硫ゴムと一体化加硫するために、PBO繊維コードのゴムに対する接着性を向上させ

ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によって得られるゴム／コード複合体の一例を示す説明図である。

【符号の説明】

1 コード

2 未加硫ゴム配合物のシート

【図1】

